




ACRYLIC RUBBER COMPOSITION

Patent number: JP3172338
Publication date: 1991-07-25
Inventor: FUKUSHIMA MOTOO; others: 01
Applicant: SHIN ETSU CHEM CO LTD
Classification:
- **International:** C08L33/04
- **European:**
Application number: JP19890311586 19891130
Priority number(s):

Also published as:

 EP0430809 (A1)
 US5166244 (A1)
 EP0430809 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP3172338

PURPOSE: To obtain an acrylic rubber composition suitable for automobile material having excellent processability, heat resistance, oil resistance and cold resistance by mixing a specific amount of reinforcing carbon or silica and a specific organopolysiloxane.

CONSTITUTION: (A) 100 pts.wt. acrylic polymer obtained by copolymerization of (meth)acrylic acid ester expressed by formula I [$R<1>$ is H or methyl; $R<2>$ is (substituted) alkyl, etc.] with monomer having at least two aliphatic unsaturated bondings in a molecule (e.g. ethylidene norbornene) is blended with (B) 10-150 pts.wt., preferably 30-80 pts.wt. reinforcing carbon or silica having $\geq 10 m^2/g$ specific surface area and (C) 0.5-5 pts.wt. organopolysiloxane expressed by formula II [$R<3>$ is (substituted) 1-6C monofunctional hydrocarbon; $R<4>$ and $R<5>$ are methyl or carboxylic groups excepting methyl in the sometime; X is 1-10wt.% of Y and $X+Y=5-800$] to afford the objective composition.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

⑤ Int. Cl.³

C 08 L 33/04

識別記号

L J E

庁内整理番号

8016-4 J

④ 公開 平成3年(1991)7月25日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑥ 発明の名称 アクリルゴム組成物

⑦ 特 願 平1-311586

⑧ 出 願 平1(1989)11月30日

⑨ 発 明 者 福 島 基 夫 神奈川県川崎市高津区坂戸100-1 信越化学工業株式会社
社コーポレートリサーチセンター内⑩ 発 明 者 一 戸 省 二 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内

⑪ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

⑫ 代 理 人 弁理士 山本 充一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

アクリルゴム組成物

2. 特許請求の範囲

1.4) 一般式 $\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOR}^2$ (ここに R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は非置換または置換アルキル基またはアルコキシアルキル基) で示されるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルに、1分子中に2個以上の脂肪族不飽和結合を有する単量体を共重合させて得られるアクリル系ポリマー 100重量部、

0) 比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上の補強性カーボンまたはシリカ 10~150重量部、

A) 一般式 $\text{R}^4-\text{Si}-\text{O}-\left[\text{Si}-\text{O}\right]_x-\left[\text{Si}-\text{O}\right]_y-\text{Si}-\text{R}^4$

(ここに R^3 は同一または異種の非置換または置換の炭素数1~6の1価炭化水素基、 R^4 、 R^5 は

同時にメチル基であることはない、メチル基または $=\text{Si}-\text{C}$ 結合によってけい素原子に結合したカルボキシ官能基、 x は平均値で y の1~10%で $x+y=5\sim 800$ の正数) で示されるオルガノポリシロキサン 0.5~5重量部とよりなることを特徴とするアクリルゴム組成物。

2. A) 成分におけるオルガノポリシロキサンの R^3 がメチル基であり、 R^4 が式 $-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ (ここに n は5~25の整数) で示されるものである請求項1に記載のアクリルゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はアクリルゴム組成物、特に加工性がよく、耐熱性、耐油性、耐寒性にすぐれていることから自動車用材料として有用とされるアクリルゴム組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

自動車ゴム材料としては従来NBRゴムが使用されてきているが、最近では物性がバランスのとれた

ものであることからアクリルゴムの使用量が増大してきている。

しかし、アクリルゴムはNBRにくらべて耐寒性がわるいので、この耐寒性改良のために①アクリル酸エステルと共重合させるモノマーをガラス転移点(Tg)の高いエチルアクリレートからTgの低いブチルアクリレート、メトキシエチルアクリレートに変えてポリマー自身のTgを下げる方法、②ポリマーと相溶してポリマー全体のTgを下げるような可塑剤、例えばポリエーテル、ポリエステル系のオイルを添加する方法などが試みられているが、①の方法にはTgの低下によって粘度の低下、ロール粘着という加工性の悪化がもたらされ、②の方法にはこのオイルを5~20部と大量添加する必要があることから、コンパウンド全体のムーニー粘度、機械的強度、耐熱性が低下するという不利があるため、実用的に十分な耐寒性をもつアクリルゴムは得られていない。

〔発明が解決しようとする課題〕

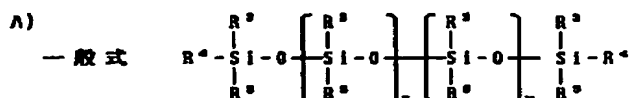
そのため、このアクリルゴムについてはこれに

を添加して加工性を改良するという事とも知られているが、前記した低温性の改良されたアクリルゴムについてはステアリン酸を大量に添加してもロールへの粘着性が著しいために実用的なものは得られていない。

〔課題を解決するための手段〕

本発明はこのような不利、欠点を解決することのできるアクリルゴム組成物に関するものである。

り、これは1)一般式 $\text{CH}_2=\overset{\text{R}^1}{\text{C}}-\text{COOR}^2$ (ここにR¹は水素原子またはメチル基、R²は非置換または置換アルキル基またはアルコキシアルキル基)で示されるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルに、1分子中に2個以上の脂肪族不飽和結合を有する単量体を共重合させて得られるアクリル系ポリマー100重量部、0)比表面積が10m²/g以上の補強性カーボンまたはシリカ10~150重量部、



オルガノポリシロキサンを添加して耐寒性を改良する方法も知られており、これについては有機基の15~50モル%をフッ素基含有有機基としたジオルガノポリシロキサンを添加する方法(特開昭60-195149号公報参照)、アクリル系ポリマー10~30重量%にジオルガノポリシロキサン90~10重量%と相溶化剤としてのフッ素含有ポリシロキサン0.5~30重量%を添加する方法(特開昭60-195148号公報参照)、相溶化剤として脂肪族不飽和基含有シロキサンアクリル酸エステルを用いる方法(特開昭60-152552号公報参照)、相溶化剤としてオルガノシロキサン-アクリル酸エステル共重合体5~50重量%を用いる方法(特開昭55-7814号公報参照)などが提案されているが、これらはいずれも本来相溶しないアクリルゴムとシリコンゴムの相溶化に関するもので、ポリシロキサンの添加量がアクリルゴムに対し10重量%以上になるという問題点がある。

また、このアクリルゴムの物性改良についてはアクリルゴムにステアリン酸のような長鎖脂肪酸

(ここにR²は同一または異種の非置換または置換の炭素数1~8の1価炭化水素基、R⁴、R⁵は同時にメチル基であることはない、メチル基または=Si-C結合によってけい素原子に結合しているカルボキシ官能基、xは平均値でyの1~10%でx+y=5~800の正数)で示されるオルガノポリシロキサン0.5~5重量部とからなることを特徴とするものである。

すなわち、本発明者らは耐寒性改良と共に加工性、ロール粘着性などの改良されたアクリルゴム組成物を開発すべく種々検討した結果、アクリル系ポリマーに補強性充填剤と上記した式で示されるオルガノポリシロキサンを添加すると、この組成物は低温特性が改善されるし、ロール粘着性が改良されるのでロールでの混合、分出し、押出し、カレンダーリングを容易に行なうことができ、さらには加硫後の成形にあたって金型からの離型がよくなり、この成形物は機械的強度、耐油性がよくなり、特にパーオキサイド加硫品は圧縮永久歪の損なわれることがなくなるということを見出

し、ここに使用するオルガノポリシロキサンの種類、添加量などについての研究を進めて本発明を完成させた。

以下にこれをさらに詳述する。

【作用】

本発明は耐寒性、加工性の改良されたアクリルゴム組成物に関するものであり、これはアクリル系ポリマーと補強性充填剤および上記した式で示されるオルガノポリシロキサンとからなるものである。

本発明のアクリルゴム組成物を構成する1成分としてのアクリル系ポリマーは一般式



(但し、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は非置換もしくは置換のアルキル基又はアルコキシアルキル基を示す。)

で示されるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルに、一分子中に2個以上の脂肪族不飽和結合を有するモノマーを共重合することにより得

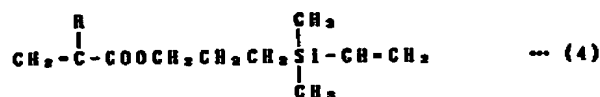
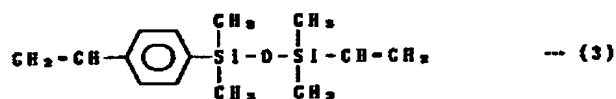
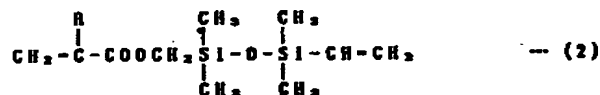
このような一分子中に2個以上の脂肪族不飽和基を有するモノマーとしては、エチリデンノルボルネン、メチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどが挙げられるが、けい素原子に結合した脂肪族不飽和結合をもつモノマー、特に $\equiv \text{Si}$ -ビニル基をもつモノマーが望ましい。かかる $\equiv \text{Si}$ -ビニル基をもつモノマーとしては、 $\equiv \text{Si}$ -ビニル基をもつアクリレート、メタクリレート、スチレンなどが挙げられるが、これらモノマー中の $\equiv \text{Si}$ -ビニル基は上記(1)式のアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルと共重合しにくいため、共重合中にゲル化することなく共重合体中に残り、後のパーオキサイド加硫時に架橋することができる。

この「51-ビニル基を有するモノマーとして具体的には、特公昭52-40380号公報に示すもの、特に下記(2)～(6)式の化合物を例示することができる。

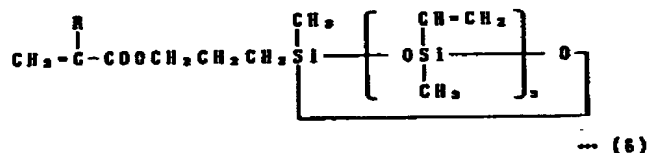
られたアクリル系ポリマーである。

ここで、上記(1)式のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルにおいて、 R^2 としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ノープチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基等、あるいはこれらの水素原子の一部又は全部がフッ素原子等で置換されたトリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等が例示される。

一方、この(1)式のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルと共重合されるモノマーは、一分子中に2個以上の脂肪族不飽和基を持つものとされるが、この場合一方の脂肪族不飽和基が上記アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルと共重合する時、他方の脂肪族不飽和基は反応することなくアクリル系ポリマー（共重合体）中に残り、これは有機パーオキサイド架橋によって架橋するように作用するもので、このため一方の脂肪族不飽和基と他方の脂肪族不飽和基とは互に異なる反応性を有するものである。



(但し、 $n = 0 \sim 15$ の整数)



(但し、上記式においてRは水素原子又はメチル基を示す)。

これらのうちでは、特に(6)式の化合物例えば

製商品名)が好ましく、(6)式のスモノマーを用いることにより、架橋点が耐熱的に非常に安定なシロキサン環骨格を有するため、耐熱的に非常に優れたアクリルゴムを得ることができ、加硫後の特性に優れる。

上記(1)式のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルに上記2個以上の脂肪酸不飽和結合を有するモノマーと共重合する場合、その共重合量(上記モノマーの使用量)は0.01~10部とすることが望ましい。

また本発明のアクリルゴム組成物を構成する(1)成分としての補強性充填剤はカーボンまたはシリカとされるが、これらは補強性ということから比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上のものとする必要があるとされるので、このカーボンについてはHAFカーボン、SRFカーボン、FEFカーボンなどが、またシリカについては煙霧質シリカ、沈降性シリカなどが例示される。しかして、この補強性充填剤の添加量は前記した(1)成分としてのアクリル系ポリマー100重量部に対して10重量部未満では充分な

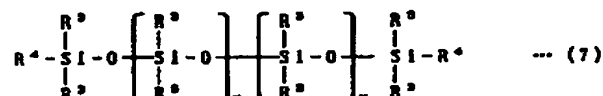
ら選択される同一または異種の非置換または置換の炭素数が1~6である1価炭化水素基で、少なくともその50%がメチル基であることが好ましいものであり、 R^4 、 R^5 は同時にメチル基となることはない、メチル基または $\equiv\text{Si}-\text{C}$ 結合によってけい素原子に結合しているカルボキシ官能基で、このカルボキシ基($-\text{COOH}$ 基)は2個の基を介してけい素原子に結合しており、この2個の基は2~25個の炭素原子をもつものとされるが、これは2~25個の炭素原子とチオエーテル結合として存在する1個の硫黄原子を含むもの、または2~25個の炭素原子とエーテル結合として存在する1個の酸素原子を含むものであってもよく、これには下記のもの为例示される。



(A)成分は本発明の組成物から得られるゴムの離型性、ロール加工性を改善するために配合する

補強効果が得られず、150重量部を超えるとこの組成物から得られるゴム成形体の物性が低下するので10~150重量部の範囲とすることが必要とされるが、この好ましい範囲は30~80重量部とされる。なお、このシリカ微粉末は必要に応じ各種シラン、低分子シロキサンからなる湿潤剤と共に混練りするようにしてもよい。

つぎに本発明のアクリルゴム組成物を構成する(A)成分としてのオルガノポリシロキサンは一般式



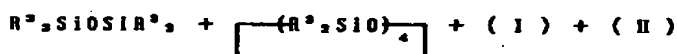
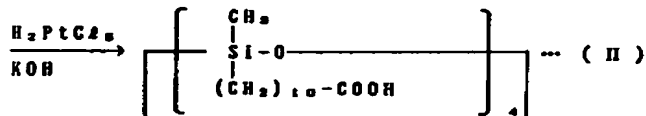
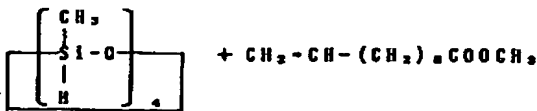
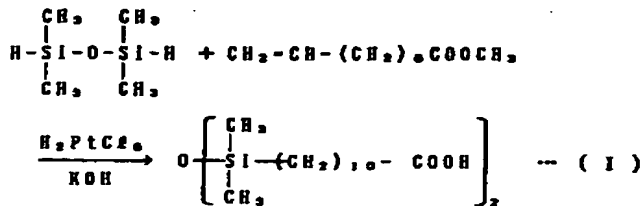
で示され、 R^3 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基などのアリール基またはこれらの基の炭素原子に結合している水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基などか

成分であるが、これはカルボキシ官能基が硬化物表面に存在することによりロール表面との界面剥離性を良好にするためだと考えられる。

しかして、この(A)成分のオルガノポリシロキサンの添加量は前記した(1)成分としてのアクリル系ポリマー100重量部に対して0.5重量部未満では十分なロール離型性が得られず、5重量部より多くするとゴムの機械的強度が低下するので、0.5~5重量部の範囲とすることが必要とされるが、この好ましい範囲は1~2重量部とされる。

なお、このオルガノポリシロキサンについては市販されていることから容易に入手することができるウンデシレン酸メチルを下記に示すように塩化白金酸触媒の存在下にけい素原子に結合した水素原子($\equiv\text{SiH}$)を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと付加反応させたのち加水分解すればカルボキシ官能基をもつシロキサンとして得ることができるし、このものの分子量調整はこれをヘキサアルキルジシロキサン、およびシアニルシクロシロキサンと酸触媒存在下に平衡化

反応させればよい。



ここでx、yはそれぞれ整数であり、xは平均値でyの1～10%、 $x+y=5\sim 800$ を満足する数である。

[実施例]

つぎに本発明の実施例に使用されるアクリル系ポリマーおよびオルガノポリシロキサン合成例、実施例、比較例をあげるが、例中の部は重量部を示したものであり、例中における金型離型性は下記による測定結果を示したものである。

(金型離型性)

2枚の銅板の間で供試組成物の成形および硬化を行ない、銅板からの硬化済みゴムの分離を手作業で行ない、分離が容易であるか否かに応じて0点から10点までの評価点を与えた。

(評価)

- 10—銅板からゴムがその自重で分離される、
- 7—分離させるのに適度の力が必要、
- 5—分離させるのに実質的な力が必要、
- 0—ゴムが銅板に強力に接着。

合成例1 アクリル系ポリマーの合成

エチルアクリレート30部、ブチルアクリレート30部、メトキシエチルアクリレート30部、前記(5)式においてRがメチル基である脂肪族不飽

和基含有アクリル系組成物は上記した1)～A)成分の所定量を均一に混合することによって得ることができるが、このゴム組成物は通常この組成物に硬化剤が添加される。この硬化剤は高められた温度で遊離ラジカルを発生する公知のものでよく、これにはアゾビス(イソブチロニトリル)のようなアゾ化合物、ならびにベンゾイルパーオキシド、*tert*-ブチルパーベンゾエート、ジクミルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ビス(*tert*-ブチルパーオキシド)、*p*-ジクロロベンゾイルパーオキシド、2,5-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン、ブチルトリエチルメチルパーオキシド、ブチルトリブチルパーオキシド、モノクロロベンゾイルパーオキシド、1,1-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン及びアルキルパーオキシアルキルカーボネート、例えば*tert*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートのような有機過酸化物などが例示される。

和基含有オルガノシロキサンAV-100(信越化学工業(株)社製商品名)、レドックス系の*tert*-ブチルヒドロパーオキシド、塩化第1鉄、アスコルビン酸を触媒として5℃で8時間反応させてアクリル系ポリマー(以下ポリマー①と略記する)を作ると共に、ブチルアクリレート70部とメトキシエチルアクリレート30部にAV-100 0.5部を加え上記と同様の触媒を用いて、5℃で8時間反応させてアクリル系ポリマー(以下ポリマー②と略記する)を作った。

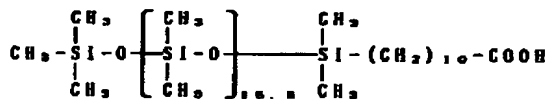
合成例2 カルボキシル基含有ポリシロキサンの合成

テトラメチルジシロキサン1モルとウンデシレン酸メチル2モルとを塩化白金酸触媒の存在下に110℃で反応させ、この反応液を水酸化カリウム溶液で処理してから硫酸酸性とし、ついでエチルエーテルで抽出しストリップしたところ、式



で示されるカルボキシル基含有オルガノシロキサンが得られた。

ついでオクタメチルテトラシクロシロキサン 89.5g (0.94モル) とヘキサメチルジシロキサン 4.9g (0.06モル) および上記で得たシロキサン (I) 15.2g (0.08モル) とを混合し、これに 1% 量の濃硫酸を添加し、80℃で8時間攪拌して平衡化させたのち、水酸化ナトリウムで中和したところ、式



で示されるオルガノシロキサン (以下シロキサン A と略記する) が得られ、このものは粘度 65cS、比重 0.95、屈折率 1.412 という物性を示した。

実施例 1～3、比較例 1～3

合成例 1 で得たアクリル系ポリマー (ポリマー ①、②)、合成例 2 で得たシロキサン A に第 1 表に示した種類および量の補強性充填材、第 1 表に示した量のステアリン酸、可塑剤・アデカサイザ

RS-700 (アデカ・アーガス社製商品名)、 α 、 ω -ポリシロキサンジオールを添加してアクリルゴム組成物 I～III を作ると共に、比較のためにシロキサン A を添加しないでアクリルゴム組成物 IV～VI を作り、この組成物に硬化剤としての 1, 1-ビス(4-tert-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキササン 85%、シリカ 35% のペースト C-13 (信越化学工業 (株) 社製商品名) と加硫促進剤・SEP-BM (信越化学工業 (株) 社製商品名) を第 1 表に示した量で添加して加硫性アクリルゴム組成物 I～VI を作った。

ついでこの加硫性アクリルゴム組成物を 110℃に30分間加熱して脱泡処理したのち、2mm×150mm×170mm のプレス金型内に充填し、プレス圧 30kg/cm²、温度 155℃に10分間加圧加熱して加硫し、オープン中において 180℃で4時間ポストキュアをし、その加工性と成形品の物性をしらべたところ、第 2 表に示したとおりの結果が得られた。

第 1 表

項 目		例 No.			実施例			比較例		
		No.			1	2	3	1	2	3
ア ク リ ル ゴ ム 組 成 物 (部)	組成物 No.	I	II	III	IV	V	VI	IV	V	VI
	アクリル系ポリマー ポリマー①	100	—	—	100	100	—	—	—	—
	ポリマー②	—	100	100	—	—	100	—	—	—
	シロキサン A	1	1	1	—	—	—	—	—	—
	充 填 剤	ニブシル LPVN ^{*1}	60	—	—	60	60	—	—	—
		BAF カーボン ^{*2}	—	60	60	—	—	—	—	50
		ナウガード 445 ^{*3}	1	1	1	1	1	1	1	1
		LS-520 ^{*4}	5	—	—	5	5	—	—	—
	ステアリン酸		—	—	1	1	—	—	—	1
	アデカサイザ PS-700		—	5	5	—	—	—	—	5
	α 、 ω -ポリシロ キサンジオール		—	—	—	—	1	—	—	—
	加 硫 性 ア ク リ ル ゴ ム 組 成 物 (部)	加硫アクリルゴム 組成物 No.	I	II	III	IV	V	VI	IV	V
		アクリルゴム 組成物 No.	100	100	100	100	100	100	100	100
		硬化剤 C-13	2	2	2	2	2	2	2	2
		SEP-BM ^{*5}	1	1	1	1	1	1	1	1

(備考) *1 ニブシル LPVN₂ ー日本シリカ社製ヒュームドシリカ
*2 BAF カーボン ー旭カーボン社製カーボンブラック
*3 ナウガード 445 ーユニロイヤル社製老化防止剤
*4 LS-520 ー信越化学工業社製シリカ分散剤
*5 SEP-BM ー 〃 社製加硫促進剤

第 2 表

項 目		例 No.			実施例			比較例		
		No.			1	2	3	1	2	3
加 工 性		加硫性アクリルゴム組成物 No.			I	II	III	IV	V	VI
加 工 性	ロール離型性	7	7	10	2	10	4	—	—	—
	金型離型性	10	10	10	0	7	3	—	—	—
	成 形 性	良好	良好	良好	良好	発泡 不良	発泡 有	—	—	—
成 品 物 性	硬 さ (JIS A)	70	63	60	金型 から 分離 せず			66	62	—
	伸 び (%)	298	190	195				255	185	—
	引張り強さ (kg/cm ²)	143	95	88				115	75	—
	引裂き強さ (kg/cm)	30	47	43				22	40	—
	圧縮永久歪 (150℃/70時間)	28	18	22				26	18	—
	反 撥 弾 性	23	20	24				25	22	—
	耐熱性 T ₁₀ (℃) ゲーマンねじり試験に よる	-25	-43	-44				-23	-40	—

〔発明の効果〕

本発明はアクリルゴム組成物に関するもので、これは前記したようにイ)アクリル系ポリマー100重量部、ロ)補強性カーボンまたはシリカ10～150重量部、ハ)≡Si-C結合によってけい素原子に結合したカルボキシ官能基をもつオルガノポリシロキサン0.5～5重量部よりなるものであるが、このものはハ)成分としてカルボキシ官能基をもつオルガノポリシロキサンが添加されているので耐寒性が改良されるほか、加硫成形前におけるロール粘着性が改良されるのでこの組成物はロールでの混合、分出し、押出し、カレンダーリングなどが容易にでき、加硫後の成形物は金型からの離型性がよくなるし、この成形品は機械的強度、耐油性などのすぐれたものとなり、さらには有機過酸化物で加硫した成形品は圧縮永久歪が損なわれることがないという有利性をもつものとなるので、特に自動車用材料として有用とされる。